

PRODUCTION OF ALPHA-OLEFIN OLIGOMER**Publication number:** JP8239331**Publication date:** 1996-09-17**Inventor:** ARAKI YOSHITAKE; NAKAMURA HIROFUMI;
AOSHIMA NORIYUKI; NANBA YOSHIKI; OKANO
TAKESHI**Applicant:** MITSUBISHI CHEM CORP**Classification:****- international:** **B01J31/14; C07B61/00; C07C2/30; C07C11/02;
C08F4/60; C08F4/69; C08F10/00; C07B61/00;
B01J31/12; C07B61/00; C07C2/00; C07C11/00;
C08F4/00; C08F10/00; C07B61/00; (IPC1-7):
C07B61/00; C07C11/02; B01J31/14; C07C2/30;
C08F4/69; C08F10/00****- European:****Application number:** JP19950068602 19950302**Priority number(s):** JP19950068602 19950302

Report a data error here

Abstract of JP8239331

PURPOSE: To obtain an α -olefin oligomer in high yield and selectivity by allowing an α -olefin to react with a specific chromium catalyst in a solvent and adding specific components to the recovered solvent containing catalyst components to readily reactivate the catalyst. **CONSTITUTION:** Using, as a chromium catalyst, a catalyst system comprising (a) a chromium compound such as chromium (III) 2-ethylhexanoate; (b) at least one selected from amines, amides and imides such as 2,5-dimethylpyrrol, (c) an alkylaluminum such as triethylaluminum, and (d) a halogen-containing compound such as tetrachloroethane, the catalyst components containing at least (c) and (d) selected from (b) through (d) are heated over 100 deg.C in a solvent such as heptane, an α -olefin is reacted in a solvent such as n-heptane at 0-250 deg.C under normal pressure to 250kg/m² for 1 minute to 20 hours. The α -olefin oligomer is distilled off from the reaction mixture and the components selected from an alkylating agent, a reducing agent and a halogen-containing agent are added to the recovered solvent containing the catalyst components to circulate these components. The molar ratio of the catalyst components is a:b:c:d=1:(0.1-10):(1-100):(0.1-20).

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-239331

(43)公開日 平成8年(1996)9月17日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 11/02		9546-4H	C 0 7 C 11/02	
B 0 1 J 31/14			B 0 1 J 31/14	X
C 0 7 C 2/30			C 0 7 C 2/30	
C 0 8 F 4/69	M F G		C 0 8 F 4/69	M F G
10/00			10/00	
審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 9 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平7-68602

(22)出願日 平成7年(1995)3月2日

(71)出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 荒木 良剛

岡山県倉敷市潮通三丁目10番地 三菱化学株式会社水島開発研究所内

(72)発明者 中村 宏文

岡山県倉敷市潮通三丁目10番地 三菱化学株式会社水島開発研究所内

(72)発明者 青島 敬之

神奈川県横浜市青葉区鳴志田町1000番地
三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74)代理人 弁理士 岡田 数彦

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 α -オレフィン低重合体の製造方法

(57)【要約】

【目的】クロム系触媒を使用した α -オレフィン低重合体の製造方法であって、簡単な操作により触媒を賦活して反応系に循環することにより、特に、エチレンから1-ヘキセンを主体とした α -オレフィン低重合体を高収率かつ高選択率で製造することが出来る工業的有利な α -オレフィン低重合体の製造方法を提供する。

【構成】少なくとも、クロム化合物(a)、アミン、アミド及びイミドの群から選ばれる1種以上の化合物(b)、アルキルアルミニウム化合物(c)及びハロゲン含有化合物(d)の組み合わせから成る触媒系を使用し、溶媒中で α -オレフィンの低重合を行い、得られた反応液から α -オレフィン低重合体を蒸留分離し、次いで、回収された触媒成分含有溶媒にアルキル化剤、還元剤およびハロゲン含有化合物の群から選ばれる少なくとも1種以上の成分を添加したのち反応系に循環する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 クロム系触媒を使用した α -オレフィン低重合体の製造方法において、クロム系触媒として、少なくとも、クロム化合物 (a)、アミン、アミド及びイミドの群から選ばれる 1 種以上の化合物 (b)、アルキルアルミニウム化合物 (c) 及びハロゲン含有化合物 (d) の組み合わせから成る触媒系を使用し、溶媒中で α -オレフィンの低重合を行い、得られた反応液から α -オレフィン低重合体を蒸留分離し、次いで、回収された触媒成分含有溶媒にアルキル化剤、還元剤およびハロゲン含有化合物の群から選ばれる少なくとも 1 種以上の成分を添加したのち反応系に循環することを特徴とする α -オレフィン低重合体の製造方法。

【請求項 2】 ハロゲン含有化合物 (d) が、周期律表の I I I A、I I I B、I V A、I V B、V A、V B 族の群から選ばれる元素を含むハロゲン含有化合物である請求項 1 に記載の α -オレフィン低重合体の製造方法。

【請求項 3】 触媒成分のモル比 (a) : (b) : (c) : (d) が 1 : 0.1 ~ 10 : 1 ~ 100 : 0.1 ~ 20 である請求項 1 又は 2 に記載の α -オレフィン低重合体の製造方法。

【請求項 4】 クロム化合物 (a) とアルキルアルミニウム化合物 (c) とが予め接触しない状態で α -オレフィンとクロム系触媒とを接触させる請求項 1 ~ 3 の何れかに記載の α -オレフィン低重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、 α -オレフィン低重合体の製造方法に関するものであり、詳しくは、特に、エチレンから 1-ヘキセンを主体とした α -オレフィン低重合体を高収率かつ高選択率で製造することが出来る工業的有利な α -オレフィン低重合体の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来から、エチレン等の α -オレフィンの低重合方法として、特定のクロム化合物と特定の有機アルミニウム化合物の組み合わせから成るクロム系触媒を使用する方法が知られている。例えば、特公昭 43-18707 号公報には、クロムを含む V I A 族の遷移金属化合物とポリヒドロカルビルアルミニウムオキシドから成る触媒系により、エチレンから 1-ヘキセンを得る方法が記載されている。

【0003】 また、特開平 3-128904 号公報には、クロム-ピロリル結合を有するクロム含有化合物と金属アルキル又はルイス酸とを予め反応させて得られた触媒を使用して α -オレフィンを三量化する方法が記載されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、 α -オレフィン低重合体の工業的製造方法においては、触媒の利用

効率を高めることが重要であり、例えば、簡単な操作により触媒を賦活して反応系に循環することが望まれるが、上記の何れの公報にもこのような提案はなされていない。

【0005】 本発明は、上記実情に鑑みなされたものであり、その目的は、クロム系触媒を使用した α -オレフィン低重合体の製造方法であって、簡単な操作により触媒を賦活して反応系に循環することにより、特に、エチレンから 1-ヘキセンを主体とした α -オレフィン低重合体を高収率かつ高選択率で製造することが出来る工業的有利な α -オレフィン低重合体の製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、回収された触媒成分含有溶媒に特定の成分を添加することにより、容易に触媒を賦活することが出来、しかも、賦活された触媒を添加成分と共に反応系に循環しても反応系には何らの影響もないとの知見を得た。

【0007】 本発明は、上記の知見に基づき達成されたものであり、その要旨は、クロム系触媒を使用した α -オレフィン低重合体の製造方法において、クロム系触媒として、少なくとも、クロム化合物 (a)、アミン、アミド及びイミドの群から選ばれる 1 種以上の化合物 (b)、アルキルアルミニウム化合物 (c) 及びハロゲン含有化合物 (d) の組み合わせから成る触媒系を使用し、溶媒中で α -オレフィンの低重合を行い、得られた反応液から α -オレフィン低重合体を蒸留分離し、次いで、回収された触媒成分含有溶媒にアルキル化剤、還元剤およびハロゲン含有化合物の群から選ばれる少なくとも 1 種以上の成分を添加したのち反応系に循環することを特徴とする α -オレフィン低重合体の製造方法に存する。

【0008】 以下、本発明を詳細に説明する。本発明においては、クロム系触媒として、少なくとも、クロム化合物 (a)、アミン、アミド及びイミドの群から選ばれる 1 種以上の化合物 (b)、アルキルアルミニウム化合物 (c) 及びハロゲン含有化合物 (d) の組み合わせから成る触媒系を使用する。

【0009】 本発明で使用するクロム化合物は、一般式 CrX_n で表される。但し、一般式中、X は、任意の有機基または無機の基もしくは陰性原子、n は 1 ~ 6 の整数を表し、そして、n が 2 以上の場合、X は同一または相互に異なってもよい。クロムの価数は 0 ~ 6 価であり、上記の式中の n としては 2 以上が好ましい。

【0010】 有機基としては、炭素数が通常 1 ~ 30 の各種の基が挙げられる。具体的には、炭化水素基、カルボニル基、アルコキシ基、カルボキシル基、 β -ジケトナート基、 β -ケトカルボキシル基、 β -ケトエステル基およびアミド基などが例示れる。炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アル

キルアリール基、アラルキル基、シクロペンタジエニル基などが挙げられる。無機の基としては、硝酸基、硫酸基などのクロム塩形成基が挙げられ、陰性原子としては、酸素、ハロゲン等が挙げられる。

【0011】好ましいクロム化合物は、クロムのアルコキシ塩、カルボキシ塩、β-ジケトンナート塩、β-ケトエステルのアニオンとの塩、または、クロムハロゲン化物であり、具体的には、クロム(IV)tert-ブトキシド、クロム(III)アセチルアセトナート、クロム(III)トリフルオロアセチルアセトナート、クロム(III)ヘキサフルオロアセチルアセトナート、クロム(III)(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナート)、Cr(PhCOCHCOPh)₃(但し、ここでPhはフェニル基を示す。)、クロム(II)アセテート、クロム(III)アセテート、クロム(III)2-エチルヘキサノエート、クロム(III)ベンゾエート、クロム(III)ナフテネート、Cr(CH₃COCHCOOCH₃)₃、塩化第一クロム、塩化第二クロム、臭化第一クロム、臭化第二クロム、ヨウ化第一クロム、ヨウ化第二クロム、フッ化第一クロム、フッ化第二クロム等が挙げられる。

【0012】また、上記のクロム化合物と電子供与体から成る錯体も好適に使用することが出来る。電子供与体としては、窒素、酸素、リン又は硫黄を含有する化合物の中から選択される。

【0013】窒素含有化合物としては、ニトリル、アミン、アミド等が挙げられ、具体的には、アセトニトリル、ピリジン、ジメチルピリジン、ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、アニリン、ニトロベンゼン、テトラメチルエチレンジアミン、ジエチルアミン、イソプロピルアミン、ヘキサメチルジシラザン、ピロリドン等が挙げられる。

【0014】酸素含有化合物としては、エステル、エーテル、ケトン、アルコール、アルデヒド等が挙げられ、具体的には、エチルアセテート、メチルアセテート、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、ジグリム、トリグリム、アセトン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、アセトアルデヒド等が挙げられる。

【0015】リン含有化合物としては、ヘキサメチルフォスフォルアミド、ヘキサメチルフォスフォラストリアミド、トリエチルフォスファイト、トリブチルフォスフィンオキシド、トリエチルフォスフィン等が例示される。一方、硫黄含有化合物としては、二硫化炭素、ジメチルスルフォキシド、テトラメチレンスルフォン、チオフェン、ジメチルスルフィド等が例示される。

【0016】従って、クロム化合物と電子供与体から成る錯体例としては、ハロゲン化クロムのエーテル錯体、エステル錯体、ケトン錯体、アルデヒド錯体、アルコール錯体、アミン錯体、ニトリル錯体、ホスフィン錯体、チオエーテル錯体などが挙げられる。具体的には、Cr

Cl₃・3THF、CrCl₃・3dioxane、CrCl₃・(CH₃CO₂n-C₄H₉)、CrCl₃・(CH₃CO₂C₂H₅)、CrCl₃・3(i-C₃H₇OH)、CrCl₃・3[CH₃(CH₂)₃CH(C₂H₅)CH₂OH]、CrCl₃・3pyridine、CrCl₃・2(i-C₃H₇NH₂)、[CrCl₃・3CH₃CN]・CH₃CN、CrCl₃・3PPh₃、CrCl₂・2THF、CrCl₂・2pyridine、CrCl₂・2[(C₂H₅)₂NH]、CrCl₂・2CH₃CN、CrCl₂・2[P(CH₃)₂Ph]等が挙げられる。

【0017】クロム化合物としては、炭化水素溶媒に可溶な化合物が好ましく、クロムのβ-ジケトンナート塩、カルボン酸塩、β-ケトエステルのアニオンとの塩、β-ケトカルボン酸塩、アミド錯体、カルボニル錯体、カルベン錯体、各種シクロペンタジエニル錯体、アルキル錯体、フェニル錯体などが挙げられる。クロムの各種カルボニル錯体、カルベン錯体、シクロペンタジエニル錯体、アルキル錯体、フェニル錯体としては、具体的には、Cr(CO)₆、(C₆H₆)Cr(CO)₃、(CO)₅Cr(=CCH₃(OCH₃))、(CO)₅Cr(=CC₆H₅(OCH₃))、CpCrCl₂(ここでCpはシクロペンタジエニル基を示す。)、(Cp*CrClCH₃)₂(ここでCp*はペンタメチルシクロペンタジエニル基を示す。)、(CH₃)₂CrCl₂等が例示される。

【0018】クロム化合物は、無機酸化物などの担体に担持して使用することも出来るが、担体に担持させずに、他の触媒成分と組み合わせて使用するのが好ましい。すなわち、本発明において、クロム系触媒は、後述する特定の接触態様で使用されるが、斯かる態様によれば、クロム化合物の担体への担持を行わなくとも高い触媒活性が得られる。そして、クロム化合物を担体に担持させずに使用する場合は、複雑な操作を伴う担体への担持を省略でき、しかも、担体の使用による総触媒使用量(担体と触媒成分の合計量)の増大と言う問題をも回避することが出来る。

【0019】本発明で使用するアミンは、1級または2級のアミンである。1級アミンとしては、エチルアミン、イソプロピルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、アニリン、ナフチルアミン等が例示され、2級アミンとしては、ジエチルアミン、ジイソプロピルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジベンジルアミン、ビス(トリメチルシリル)アミン、モルホリン、イミダゾール、インドリン、インドール、ピロール、2, 5-ジメチルピロール、3, 4-ジメチルピロール、3, 4-ジクロロピロール、2, 3, 4, 5-テトラクロロピロール、2-アシルピロール、ピラゾール、ピロリジン等が例示される。

【0020】本発明で使用するアミドとしては、1級ま

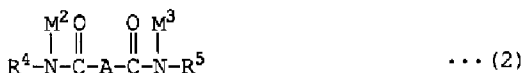
たは2級のアミンから誘導される金属アミドが挙げられ、例えば、上記の1級または2級のアミンとIA族、IIA族、IIIB族およびIVB族から選択される金属との反応により得られるアミドが挙げられる。斯かる金属アミドとしては、具体的には、リチウムアミド、ナトリウムエチルアミド、カルシウムジエチルアミド、リチウムジイソプロピルアミド、カリウムベンジルアミド、ナトリウムビス(トリメチルシリル)アミド、リチウムインドリド、ナトリウムピロライド、リチウムピロライド、カリウムピロライド、カリウムピロリジド、アルミニウムジエチルピロライド、エチルアルミニウムジピロライド、アルミニウムトリピロライド等が挙げられる。

【0021】本発明においては、上記の2級のアミン、2級のアミンから誘導される金属アミド又はこれらの混合物が好適に使用される。特に、2級のアミンとしては、ピロール、2,5-ジメチルピロール、3,4-ジメチルピロール、3,4-ジクロロピロール、2,3,4,5-テトラクロロピロール、2-アシルピロール、2級のアミンから誘導される金属アミドとしては、アルミニウムピロライド、エチルアルミニウムジピロライド、アルミニウムトリピロライド、ナトリウムピロライド、リチウムピロライド、カリウムピロライドが好適である。そして、ピロール誘導体の中、ピロール環に炭化水素基を有する誘導体が特に好ましい。

【0022】本発明で使用する前記以外のアミド又はイミド化合物としては、下記一般式(1)~(3)で表される化合物などが挙げられる。

【0023】

【化1】



【0024】一般式(1)中、M¹は、水素原子または周期律表のIA、IIA、IIIB族から選ばれる金属元素であり、R¹は、水素原子、炭素数1~30のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、または、ヘテロ元素を含んでいてもよいアリール基を表し、R²は、水素原子、炭素数1~30のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、ヘテロ元素を含んでいてもよいアリール基、または、アシル基C(=O)R³(R³はR¹と同じ定義であり、R¹と異なっていて

R¹ = Al(OR²)、H₂、X₂

もよい)を表し、R¹とR²は環を形成してもよい。

【0025】一般式(2)中、M²及びM³は、水素原子または周期律表のIA、IIA、IIIB族から選ばれる金属元素であり、R⁴及びR⁵は、水素原子、炭素数1~30のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、または、ヘテロ元素を含んでいてもよいアリール基を表し、R⁴とR⁵は環を形成していてもよく、Aは不飽和結合を含んでいてもよいアルキレン基を表す。

【0026】一般式(3)中、M⁴は、水素原子または周期律表のIA、IIA、IIIB族から選ばれる金属元素であり、R⁶は、水素原子、炭素数1~30のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、または、ヘテロ元素を含んでいてもよいアリール基を表し、R⁷は、水素原子、炭素数1~30のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、ヘテロ元素を含んでいてもよいアリール基、または、SO₂R⁸基(R⁸はR⁶と同じ定義であり、R⁶と異なってもよい)を表し、R⁶とR⁷は環を形成してもよい。

【0027】一般式(1)又は一般式(2)で表されるアミド類としては、例えば、アセトアミド、N-メチルヘキサナミド、スクシナミド、マレアミド、N-メチルベンズアミド、イミダゾール-2-カルボキシアミド、ジ-2-テノイルアミン、β-ラクタム、δ-ラクタム、ε-カプロラクタム、および、これらと周期律表のIA、IIAまたはIIIB族の金属との塩が挙げられ。イミド類としては、例えば、1,2-シクロヘキサジカルボキシイミド、スクシンイミド、フタルイミド、マレイミド、2,4,6-ピペリジントリオン、ペルヒドロアゼシン-2,10-ジオン、および、これらと周期律表のIA、IIAまたはIIIB族の金属との塩が挙げられる。

【0028】一般式(3)で示されるスルホンアミド類およびスルホンイミド類としては、例えば、ベンゼンスルホンアミド、N-メチルメタンスルホンアミド、N-メチルトリフルオロメチルスルホンアミド、および、これらと周期律表のIA、IIAまたはIIIB族の金属との塩が挙げられる。これらのアミド又はイミド化合物の中、一般式(1)で表される化合物が好ましく、特に、一般式(1)中のR²がアシル基C(=O)R³を表し、R¹とR²が環を形成しているイミド化合物が好ましい。

【0029】本発明において、アルキルアルミニウム化合物としては、下記一般式(4)で示されるアルキルアルミニウム化合物が好適に使用される。

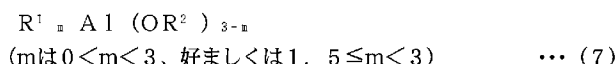
【0030】

【化2】

... (4)

【0031】一般式(4)中、 R^1 及び R^2 は、炭素数が通常1~15、好ましくは1~8の炭化水素基であって互いに同一であっても異なってもよく、Xはハロゲン原子を表し、 m は $0 < m \leq 3$ 、 n は $0 \leq n < 3$ 、 p は $0 \leq p < 3$ 、 q は $0 \leq q < 3$ のそれぞれの数であって、しかも、 $m+n+p+q=3$ である数を表す。

【0032】上記のアルキルアルミニウム化合物としては、例えば、下記一般式(5)で示されるトリアルキル*



【0034】上記のアルキルアルミニウム化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロリド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムヒドリド等が挙げられる。これらの中、ポリマーの副生が少ないと言う点でトリアルキルアルミニウムが特に好ましい。アルキルアルミニウム化合物は、2種以上の混合物であってもよい。

【0035】本発明において、ハロゲン含有化合物としては、周期律表のIIIA、IIIB、IVA、IVB、VA、VB族の群から選ばれる元素を含むハロゲン含有化合物が好適に使用される。そして、ハロゲンとしては、塩素または臭素が好ましい。

【0036】上記のハロゲン含有化合物の具体例としては、塩化スカンジウム、塩化イットリウム、塩化ランタン、四塩化チタン、四塩化ジルコニウム、四塩化ハフニウム、三塩化ホウ素、塩化アルミニウム、ジエチルアルミニウムクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、塩化ガリウム、四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、ヘキサクロロベンゼン、1, 3, 5-トリクロロベンゼン、ヘキサクロロシクロヘキサン、トリチルクロリド、四塩化シラン、トリメチルクロロシラン、四塩化ゲルマニウム、四塩化スズ、トリブチルスズクロリド、三塩化リン、三塩化アンチモン、トリチルヘキサクロロアンチモネート、五塩化アンチモン、三塩化ビスマス、三臭化ホウ素、三臭化アルミニウム、四臭化炭素、プロモホルム、プロモベンゼン、ヨードメタン、四臭化ケイ素、ヘキサフルオロベンゼン、フッ化アルミニウム等が挙げられる。

【0037】上記のハロゲン含有化合物の中、ハロゲン原子の数が多いものが好ましく、また、反応溶媒に可溶の化合物が好ましい。特に好ましいハロゲン含有化合物の例としては、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロエタン、テトラクロロエタン、四塩化チタン、四塩化ゲルマニウム、四塩化スズ等が挙げられる。なお、ハロゲン

*アルミニウム化合物、一般式(6)で示されるハロゲン化アルキルアルミニウム化合物、一般式(7)で示されるアルコキシアルミニウム化合物、一般式(8)で水素化アルキルアルミニウム化合物などが挙げられる。なお、各式中の R^1 、Xおよび R^2 の意義は前記と同じである。

【0033】

【化3】

含有化合物は、2種以上の混合物として使用することも出来る。

【0038】本発明においては、クロム化合物(a)とアルキルアルミニウム化合物(c)とが予め接触しない態様で α -オレフィンとクロム系触媒とを接触させるのが好ましい。斯かる特定の接触態様により、選択的に三量化反応を行わせ、原料エチレンから1-ヘキセンを高収率で得ることが出来る。

【0039】上記の特定の接触態様は、具体的には、

(1) 触媒成分(b)~(d)を含む溶液中に α -オレフィン及び触媒成分(a)を導入する方法、(2) 触媒成分(a)、(b)及び(d)を含む溶液中に α -オレフィン及び触媒成分(c)を導入する方法、(3) 触媒成分(a)及び(d)を含む溶液中に α -オレフィン、触媒成分(b)及び(c)を導入する方法、(4) 触媒成分(c)及び(d)を含む溶液中に α -オレフィン、触媒成分(a)及び(b)を導入する方法、(5) 触媒成分(a)及び(b)を含む溶液中に、 α -オレフィン、触媒成分(c)及び(d)を導入する方法、(6) 触媒成分(b)及び(c)を含む溶液中に α -オレフィン、触媒成分(a)及び(d)を導入する方法、(7) 触媒成分(c)を含む溶液中に、 α -オレフィン、触媒成分(a)、(b)及び(d)を導入する方法、(8) 触媒成分(a)を含む溶液中に α -オレフィン、触媒成分(b)~(d)を導入する方法、(9) α -オレフィン及び各触媒成分(a)~(d)をそれぞれ同時かつ独立に反応系に導入する方法などによって行うことが出来る。そして、上記の各溶液は、通常、反応溶媒を使用して調製される。

【0040】なお、本発明において、「クロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とが予め接触しない態様」とは、反応の開始時のみならず、その後の追加的な α -オレフィン及び触媒成分の反応器への供給においても斯かる態様が維持されることを意味する。しかし、上記の特定の態様は、触媒の調製の際に要求される好ましい態様であり、触媒が調製された後は無関係であり、従っ

て、反応系から回収された触媒は、上記の好ましい態様に反することなくリサイクルすることが出来る。

【0041】クロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とが予め接触する態様でクロム系触媒を使用した場合に α -オレフィンの低重合反応の活性が低くなる理由は、未だ詳らかではないが、次の様に推定される。

【0042】すなわち、クロム化合物とアルキルアルミニウムを接触させた場合、クロム化合物に配位している配位子とアルキルアルミニウム化合物中のアルキル基との間で配位子交換反応が進行すると考えられる。そして、斯かる反応によって生成するアルキルクロム化合物は、通常の方法で得られるアルキルクロム化合物と異なり、それ自身不安定である。そのため、アルキルクロム化合物の分解還元反応が優先して進行し、その結果、 α -オレフィンの低重合反応に不適当な脱メタル化が惹起され、 α -オレフィンの低重合反応の活性が低下する。

【0043】本発明において、原料 α -オレフィンとしては、炭素数が2~30の置換または非置換の α -オレフィンが使用される。具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン等が挙げられる。特に、原料 α -オレフィンとしてエチレンが好適であり、エチレンからその三量体である1-ヘキセンを高収率かつ高選択率で得ることが出来る。

【0044】本発明において、反応溶媒としては、ブタン、ペンタン、3-メチルペンタン、ヘキサン、ヘプタン、2-メチルヘキサン、オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、2, 2, 4-トリメチルペンタン、デカリン等の炭素数1~20の鎖状または脂環式の飽和炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、メシチレン、テトラリン等の芳香族炭化水素などが使用される。これらは、単独で使用する他、混合溶媒として使用することも出来る。

【0045】また、反応溶媒として、反応原料の α -オレフィンそれ自体または主原料以外の α -オレフィンを使用することも出来る。反応溶媒用としては、炭素数が4~30の α -オレフィンが使用されるが、常温で液状の α -オレフィンが特に好ましい。

【0046】特に、反応溶媒としては、炭素数が4~10の鎖状飽和炭化水素または脂環式飽和炭化水素が好ましい。これらの溶媒を使用することにより、ポリマーの副生を抑制することが出来、更に、脂環式炭化水素を使用した場合は、高い触媒活性が得られると言う利点がある。

【0047】本発明において、クロム化合物の使用量は、溶媒1リットル当たり、通常 $1.0 \times 10^{-7} \sim 0.5 \text{ mol}$ 、好ましくは $1.0 \times 10^{-6} \sim 0.2 \text{ mol}$ 、更に好ましくは $1.0 \times 10^{-5} \sim 0.05 \text{ mol}$ の範囲とされる。一方、アルキルアルミニウム化合物の使用量

は、クロム化合物1mol当たり、通常50mmol以上であるが、触媒活性および三量体の選択率の観点から、0.1mol以上とするのがよい。そして、上限は、通常 $1.0 \times 10^4 \text{ mol}$ である。また、アミン、アミド又はイミドの各使用量は、クロム化合物1mol当たり、通常0.001mol以上であり、好ましくは0.005~1000mol、更に好ましくは0.01~100molの範囲とされる。また、ハロゲン含有化合物の使用量は、アミン、アミド又はイミドの使用量と同一の範囲とされる。

【0048】本発明においては、クロム化合物(a)、アミン、アミド及びイミドの群から選ばれる1種以上の化合物(b)、アルキルアルミニウム化合物(c)及びハロゲン含有化合物(d)のモル比(a):(b):(c):(d)は1:0.1~10:1~100:0.1~20が好ましく、1:1~5:5~50:1~10が特に好ましい。斯かる特定条件の結合により、 α -オレフィン低重合体として、例えば、ヘキセンを90%以上(全生成量に対する割合)の収率で製造することが出来、しかも、ヘキセン中の1-ヘキセンの純度を99%以上に高めることが出来る。

【0049】反応温度は、通常0~250℃、好ましくは0~150℃、更に好ましくは20~100℃である。一方、反応圧力は、常圧ないし250kg/cm²の範囲から選択し得るが、通常は、100kg/cm²の圧力で十分である。そして、滞留時間は、通常1分から20時間、好ましくは0.5~6時間の範囲とされる。反応時に水素を共存させるならば、触媒活性および三量体の選択率の向上が認められるので好ましい。また、水素の共存により、副生するポリマーの性状が付着性の少ない粉状となる効果も得られる。共存させる水素の量は、水素分圧として、通常0.1~100kg/cm²、好ましくは1.0~80kg/cm²の範囲とされる。

【0050】本発明の最大の特徴は、先ず、反応液から α -オレフィン低重合体を蒸留分離し、次いで、回収された触媒成分含有溶媒にアルキル化剤、還元剤およびハロゲン含有化合物の群から選ばれる少なくとも1種以上の成分を添加したのち反応系に循環する点にある。そして、本発明の好ましい態様においては、 α -オレフィン低重合体の蒸留分離に先立ち、反応液中の副生ポリマーの分離を行う。

【0051】反応液中の副生ポリマーの分離除去は、公知の固液分離装置を適宜使用し、副生ポリマーを溶融させることなく行われる。固液分離装置としては、濾過機または遠心分離機を使用するのが好ましい。 α -オレフィン低重合体の蒸留分離は、公知の方法に従って行うことが出来る。そして、 α -オレフィン低重合体の蒸留分離は、必ずしも、反応液中の全成分について行う必要はない。例えば、エチレンから1-ヘキセンを製造する場

合、1-オクテン等の少量の他の α -オレフィン低重合体は、分離せずに反応液中に残存させることが出来る。また、 C_{10-20} 成分などの副生物も反応液中に残存させることが出来る。

【0052】触媒成分含有溶媒に添加されるアルキル化剤としては、例えば、触媒成分の1つとして前述したトリエチルアルミニウム等の各アルキルアルミニウム化合物が挙げられる。その他のアルキル化剤としては、グリニャー試薬(RMgX)、アルキルリチウム(RLi)、アルキルボラン(BR₃)等が挙げられる。この様なアルキルアルミニウム化合物は、同時に還元剤としても作用する。従って、触媒成分含有溶媒に添加される還元剤としては、アルキル化剤としてのアルキルアルミニウム化合物が使用されるが、それに限定されず、通常の還元剤も使用可能である。通常の還元剤としては、例えば、NaBH₄、LiAlH₄、LiH、NaH、KH、Na、K、Mg、H₂等が適宜挙げられる。また、ハロゲン含有化合物としては、触媒成分の1つとして前述した各ハロゲン含有化合物が挙げられる。

【0053】上記の各成分の1回当たりの添加量は、特に制限されないが、通常、アルキル化剤および還元剤は、還元剤をアルキル化剤と見做し、触媒調整に使用したクロム化合物(a)1モル当たり、1~100モルが好ましく、5~50モルが特に好ましい。また、ハロゲン含有化合物の場合の1回当たりの添加量は、上記と同様に、触媒調整に使用したクロム化合物(a)1モル当たり、0.1~20モルが好ましく、1~10モルが特に好ましい。

【0054】上記の成分の少なくとも1種以上を添加して賦活された触媒は、循環用触媒成分含有溶媒として反応系に循環される。本発明においては、特に、エチレンから高純度の1-ヘキセンを工業的に製造することが出来る。そして、公知の重合触媒を使用した重合反応により、本発明の製造方法で得られた1-ヘキセンから有用な樹脂であるL-LDPEを製造することが出来る。

【0055】

【実施例】以下、本発明を実施例および比較例により更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

【0056】実施例1

120℃の乾燥器で加熱乾燥した2Lのオートクレーブを熱時に組み立てた後、真空窒素置換した。このオートクレーブには破裂板を備えた触媒成分フィード管を取り付けておいた。n-ヘプタン(730ml)、2,5-ジメチルピロール(0.140mmol)のn-ヘプタン溶液、トリエチルアルミニウム(0.700mmol)のn-ヘプタン溶液、1,1,2,2-テトラクロルエタン(39.4mg、0.235mmol)のn-ヘプタン溶液をオートクレーブの胴側に仕込み、一方、

触媒成分フィード管にクロム(III)2-エチルヘキサノエート(22.5mg、0.047mmol)のn-ヘプタン溶液を仕込んだ。n-ヘプタンの全量は750mlであった。

【0057】先ず、オートクレーブを80℃に加熱し、次いで、エチレンを触媒成分フィード管より導入した。エチレン圧により破裂板が破裂し、クロム化合物がオートクレーブ胴側に導入されてエチレンの低重合が開始された。全圧が35Kg/cm²Gとなる迄エチレンを導入し、その後、全圧を35Kg/cm²Gに、温度を80℃に維持した。0.5時間後、オートクレーブの圧力を解除して脱ガスを行った後、濾過機によって反応液中の副生ポリマー(主としてポリエチレン)を分離除去して反応液を回収した。反応液中の α -オレフィン低重合体のガスクロマトグラフによる組成分析の結果などを表1に示した(実施例1A)。

【0058】次いで、反応液を蒸留してC₄とC₆成分とを分離し、残りの反応液(触媒成分、C₈成分、C₁₀₋₂₀成分を含有するn-ヘプタン溶液)にトリエチルアルミニウム(0.24mmol)を添加して循環用触媒成分含有溶媒を調製した。そして、前記のオートクレーブにアルゴンガスを導入してエチレンガスの置換を行い、上記の循環用触媒成分含有溶媒を仕込み、全圧が35Kg/cm²Gとなる迄エチレンを導入し、その後、全圧を35Kg/cm²Gに、温度を80℃に維持して2回目の反応を行った。1.0時間後、オートクレーブの圧力を解除して脱ガスを行った後、濾過機によって反応液中の副生ポリマー(主としてポリエチレン)を分離除去して反応液を回収した。反応液中の α -オレフィン低重合体のガスクロマトグラフによる組成分析の結果などを表1に示した(実施例1B)。

【0059】実施例2

実施例1において、循環用触媒成分含有溶媒を調製する際に1,1,2,2-テトラクロルエタン(0.235mmol)を使用した以外は、実施例1と同様に1回目の反応と2回目の反応を行った。各反応液中の α -オレフィン低重合体のガスクロマトグラフによる組成分析の結果などを表1に示した。実施例2Aは1回目の反応の結果であり、実施例2Bは2回目の反応の結果である。

【0060】実施例3

実施例1において、循環用触媒成分含有溶媒を調製する際にトリエチルアルミニウム(0.701mmol)と1,1,2,2-テトラクロルエタン(0.240mmol)を使用した以外は、実施例1と同様に1回目の反応と2回目の反応を行った。各反応液中の α -オレフィン低重合体のガスクロマトグラフによる組成分析の結果などを表2に示した。実施例3Aは1回目の反応の結果であり、実施例3Bは2回目の反応の結果である。

【0061】比較例1

実施例1において、循環用触媒成分含有溶媒を調製する

際にトリエチルアルミニウムを使用しない以外は、実施例1と同様に1回目の反応と2回目の反応を行った。各反応液中の α -オレフィン低重合体のガスクロマトグラフによる組成分析の結果などを表2に示した。比較例1 Aは1回目の反応の結果であり、比較例1 Bは2回目の反応の結果である。

【0062】各表中、溶媒種類の「HP」はn-ヘプタン、Cr化合物種類のCr(2EHA)はクロム(III) 2-エチル

*ルヘキサノエート、ハロゲン化合物種類のTCEは1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンを表し、触媒効率の単位はg- α -オレフィン/1g-クロム、触媒活性の単位は、g- α -オレフィン/1g-クロム・Hrである。

【0063】

【表1】

	実施例			
	1 A	1 B	2 A	2 B
溶媒種類 (量:ml)	HP (750)	HP (750)	HP (750)	HP (750)
Cr化合物種類	Cr(2EHA) :	Cr(2EHA) :	Cr(2EHA) :	Cr(2EHA) :
Cr化合物量 (mg)	22.5	22.5	22.5	22.5
Cr化合物 (mmol) (a)	0.047	0.047	0.047	0.047
2,5-ジメチルベンゼン (mmol) (b)	0.140	0.140	0.140	0.140
Et ₃ Al (mmol) (c)	0.701	0.941	0.701	0.701
ハロゲン化合物種類	TCE	TCE	TCE	TCE
ハロゲン化合物 (mmol) (d)	0.240	0.240	0.240	0.480
触媒成分モル比(a:b:c:d)	1:3:15:5	1:3:20:5	1:3:15:5	1:3:15:10
反応温度 (°C)	80	80	80	80
エチレン圧(Kg/cm ² G)	35	35	35	35
反応時間(Hr)	0.5	1.0	0.5	1.0
<生成物量(g)>	223.7	495.6	225.1	450.1
<組成分布(wt%)>				
C ₄	0.3	0.1	0.3	0.1
C ₆ 全体	91.9	92.2	91.6	93.0
C ₆ 中の1-hexene含量(wt%)	98.1	98.8	98.5	98.9
C ₈	0.6	0.5	0.6	0.5
C ₁₀₋₂₀	7.1	7.2	7.4	6.3
副生P E	0.17	0.08	0.12	0.10
<触媒効率>	95598	211795	96197	192350
<触媒活性>	191196	211795	192394	192350

【0064】

【表2】

	実施例		比較例	
	3 A	3 B	1 A	1 B
溶媒種類 (量:ml)	HP (750)	HP (750)	HP (750)	HP (750)
Cr化合物種類	Cr(2EHA) :	Cr(2EHA) :	Cr(2EHA) :	Cr(2EHA) :
Cr化合物量 (mg)	22.5	22.5	22.5	22.5
Cr化合物 (mmol) (a)	0.047	0.047	0.047	0.047
2,5-ジメチルベンゼン (mmol) (b)	0.140	0.140	0.140	0.140
Et ₃ Al (mmol) (c)	0.701	1.402	0.701	0.701
ハロゲン化合物種類	TCE	TCE	TCE	TCE
ハロゲン化合物 (mmol) (d)	0.240	0.480	0.240	0.240
触媒成分モル比(a:b:c:d)	1:3:15:5	1:3:30:10	1:3:15:5	1:3:15:5
反応温度 (°C)	80	80	80	80
エチレン圧(Kg/cm ² G)	35	35	35	35
反応時間(Hr)	0.5	1.0	0.5	1.0

(9)

特開平8-239331

15				16
<生成物量(g)>	220.5	502.3	215.8	311.3
<組成分布(wt%)>				
C ₄	0.3	0.1	0.3	0.1
C ₆ 全体	91.5	92.5	91.0	91.8
C ₆ 中の1-hexene含量(wt%)	98.2	98.9	97.9	98.4
C ₈	0.6	0.6	0.6	0.6
C ₁₀₋₂₀	7.5	6.7	7.9	7.3
副生P E	0.10	0.09	0.12	0.08
<触媒効率>	94231	214658	92222	133034
<触媒活性>	188462	214658	184444	133034

【0065】

【発明の効果】以上説明した本発明によれば、クロム系触媒を使用した α -オレフィン低重合体の製造方法であって、簡単な操作により触媒を賦活して反応系に循環す

ることにより、特に、エチレンから1-ヘキセンを主体とした α -オレフィン低重合体を高収率かつ高選択率で製造することが出来る工業的有利な α -オレフィン低重合体の製造方法が提供される。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

// C 0 7 B 61/00

3 0 0

C 0 7 B 61/00

3 0 0

(72)発明者 難波 美明

岡山県倉敷市潮通三丁目10番地 三菱化学
株式会社水島開発研究所内

(72)発明者 岡野 丈志

岡山県倉敷市潮通三丁目10番地 三菱化学
株式会社水島開発研究所内